

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212453

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl. C08L101/00
C08K 3/04
C08K 7/06
C08K 9/00
H01B 1/24

(21)Application number : 11-017697

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1999

(72)Inventor : KAKEGAWA HIROYA

(54) CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL COMPOSITION AND CONDUCTIVITY CONTROL MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer material whose conductivity is inexpensively controlled to a desired level.

SOLUTION: The conductive polymer material composition comprises a polymer material and a conductivity control material. The conductivity control material is obtained through a preparation procedure comprising the steps of compressing fibers impregnated with a binder resin and made of natural fibers to obtain a molded product and heating the thus obtained molded product for carbonization. This composition may further comprise carbon fibers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-212453

(P2000-212453A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 G 3 0 1
	7/06	7/06	
	9/00	9/00	
H 0 1 B 1/24		H 0 1 B 1/24	Z
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平11-17697

(22)出願日 平成11年1月26日(1999.1.26)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 掛川 宏弥

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 100099841

弁理士 市川 恒彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性高分子材料組成物および導電性調整材

(57)【要約】

【課題】 高分子材料の導電性を所望の状態に安価に調整する。

【解決手段】 導電性高分子材料組成物は、高分子材料と導電性調整材とを含んでいる。導電性調整材は、バインダーが含浸された天然繊維からなる繊維群を圧縮して成形体を得るための工程と、得られた成形体を加熱して炭化するための工程とを含む製造工程を経て得られている。この組成物は、炭素繊維をさらに含んでもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子材料と導電性調整材とを含み、前記導電性調整材は、バインダーが含浸された天然繊維からなる繊維群を圧縮して成形体を得るための工程と、前記成形体を加熱して炭化するための工程とを含む製造工程を経て得られている、導電性高分子材料組成物。

【請求項2】前記天然繊維が綿である、請求項1に記載の導電性高分子材料組成物。

【請求項3】前記バインダーが加熱処理後に炭素を残し得る炭素前駆体である、請求項1または2に記載の導電性高分子材料組成物。

【請求項4】前記成形体を炭化する際の加熱温度が600～2,800℃である、請求項1、2または3に記載の導電性高分子材料組成物。

【請求項5】炭素繊維を更に含んでいる、請求項1、2、3または4に記載の導電性高分子材料組成物。

【請求項6】バインダーが含浸された天然繊維からなる繊維群を圧縮して成形体を得るための工程と、前記成形体を加熱して炭化するための工程と、を含む製造工程を経て得られた導電性調整材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、高分子材料組成物、特に導電性高分子材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】高分子材料は、一般に優れた電気絶縁性を示すことから、電気・電子部品分野において広く用いられている。ところが、高分子材料そのものからなる電気・電子部品材料は、一般に電気絶縁性を有するために帯電し易く、塵埃の付着或いは放電によりICなどの電子部品へダメージを与える等の不具合がある。このため、半導体製造分野において用いられる高分子材料は、通常、導電材を加えて微弱な導電性が付与されている。

【0003】ところで、高分子材料に導電性を付与するための導電材として、カーボンブラックが広く知られている。ところが、カーボンブラック、特にアセチレンブラックやケッチェンブラックは、それ自体が高い導電性を示す粉体であることから、高分子材料の導電性を段階的に緩やかに調整するのが困難である。すなわち、カーボンブラックは、添加量を僅かに変化させるだけで、高分子材料の導電性を急激に変化（例えば、 $10^9 \Omega \text{cm}$ 程度の範囲で変化）させてしまい、高分子材料の導電性を微妙に変化させるためには不適當である。このため、カーボンブラックを導電材として用いた場合、電子部品分野で用いられる高分子材料に対して一般に要求されることが多い導電性、すなわち $10^5 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ 程度の微弱な導電性を安定的に付与するのは極めて困難である。しかも、カーボンブラックは、上述のように粉体であることから、取り扱いが容易ではなく、また、高分子

材料に対する添加時に分散不良が生じ易く、成形体からの脱落（粉落ち）によるコンタミネーションを惹起するおそれもある。

【0004】また、カーボンブラックに代わる導電材として、コンタミネーションを起こし難い炭素繊維が利用されつつある。しかし、この炭素繊維は高価であり、高分子材料に対する添加量が増加するに従って、複合材料が高価になる。また、炭素繊維は、カーボンブラックと同様に導電性が非常に高い材料であるため、高分子材料の導電性を微妙に調整して上述の範囲に設定するのは極めて困難である。

【0005】本発明の目的は、高分子材料の導電性を所望の状態に安価に調整することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る導電性高分子材料組成物は、樹脂と導電性調整材とを含んでいる。導電性調整材は、バインダーが含浸された天然繊維からなる繊維群を圧縮して成形体を得るための工程と、得られた成形体を加熱して炭化するための工程とを含む製造工程を経て得られている。

【0007】ここで、導電性調整材に用いられる天然繊維は、例えば綿である。また、バインダーは、例えば、加熱処理後に炭素を残し得る炭素前駆体である。さらに、成形体を炭化する際の加熱温度は、例えば600～2,800℃である。

【0008】なお、本発明に係る導電性高分子材料組成物は、例えば、炭素繊維を更に含んでいる。

【0009】本発明に係る導電性調整材は、バインダーが含浸された天然繊維からなる繊維群を圧縮して成形体を得るための工程と、得られた成形体を加熱して炭化するための工程とを含む製造工程を経て得られたものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の導電性高分子材料組成物は、高分子材料と導電性調整材とを含んでいる。本発明で用いられる高分子材料は、特に限定されるものではなく、公知の各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびゴムなどである。

【0011】ここで、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂およびポリアクリルスチレン樹脂などの汎用プラスチック、アクリルブタジエンスチレン樹脂（ABS）、ポリフェニルエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ナイロン6およびナイロン6,6などのエンジニアリングプラスチック、並びにポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、4-フッ化エチレン-エチレン共重合体樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、4-フッ化エチレン-パーフルオロアルキ

ルビニルエーテル共重合体樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂および液晶ポリマーなどの超エンジニアリングプラスチックなどを挙げることができる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂および不飽和ポリエステル樹脂などを挙げることができる。さらに、ゴムとしては、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレングム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム、ポリオレフィン系エラストマーおよびシリコンゴムなどを挙げることができる。

【0012】一方、本発明で用いられる導電性調整材は、下記の製造工程を経て得られるものである。先ず、バインダーが含浸された天然繊維からなる繊維群を圧縮して成形体を得る。ここで用いられる天然繊維は、例えば、綿、パルプ、絹、麻等である。このうち、安価な綿が特に好ましい。

【0013】本発明で用いられる天然繊維の平均アスペクト比（平均繊維長/平均繊維径）は、少なくとも5、例えば、5~2,000に設定されているのが好ましく、10~1,800に設定されているのがより好ましく、20~1,500に設定されているのがさらに好ましい。平均アスペクト比が5未満の場合は、高分子材料に対する導電性の付与効果が低下するおそれがある。逆に、2,000を超える場合は、高分子材料に対する定量供給が困難になるおそれがある。なお、平均アスペクト比は、一般に、高分子材料に対する定量供給が可能な限り大きい方が、高分子材料との複合後の残存アスペクト比を大きくでき、その結果高分子材料に対して導電性を付与し易くなるため好ましい。因みに、この平均アスペクト比の基準になる平均繊維径は、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡（SEM）により求めることができる。

【0014】上述の天然繊維に含浸されるバインダーは、天然繊維同士を接着して一体化させることができるものであれば特に限定されるものではないが、通常は加熱処理後に炭素を残す高分子材料系の炭素前駆体、特に、不活性ガス中において600℃で加熱した後の炭化収率が1~80重量%のもの、好ましくは5~60重量%のもの、より好ましくは10~50重量%のものである。この炭化収率が1重量%未満の場合は、後述する炭化工程において、加熱処理後の成形体が脆くなり、崩れやすくなる。この結果、炭化された成形体と高分子材料とを混合して本発明の組成物を調製する際、特にバインダーを用いて成形体を高分子材料に対して供給する際に、成形体が崩れやすくなり、成形体を高分子材料に対して安定に定量供給するのが困難になる。

【0015】本発明で用いられる上述の炭素前駆体は、上述のような炭化収率を有するものであれば特に限定されるものではなく、公知の各種のものである。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、リグニン、フェノール樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、カルボキシメチルセルロース、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルサルホン、コールタール、ピッチ、ポリスルホン等を用いることができる。これらのうち、フェノール樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂およびメラミン樹脂のうちの少なくとも1つの熱硬化性樹脂が好ましい。なお、これらの炭素前駆体は、必要に応じて2種以上のものが混合して用いられてもよい。

【0016】上述の天然繊維に対して上述のバインダーを含浸する場合は、先ず、バインダーを含む溶液（バインダー溶液）を調製し、この溶液を天然繊維に対して含浸させる。ここで用いられるバインダー溶液は、通常、上述のバインダーを有機溶媒に溶解したもの（有機溶媒溶液）、または上述のバインダーのエマルジョンである。有機溶媒を用いる場合、利用するバインダーを溶解することができるものであればその種類は特に限定されるものではないが、一般にはアルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素類などを用いることができる。

【0017】バインダー溶液を天然繊維に対して含浸するための方法としては、各種の方法、例えば、バインダー溶液中に天然繊維を浸漬する方法や、天然繊維に対してバインダー溶液を吹き付ける方法などを採用することができる。

【0018】なお、バインダー溶液は、有機溶媒溶液およびエマルジョンのいずれの場合も、天然繊維に対して付与されるバインダー量が乾燥後の固形分換算で0.1~5重量%になるよう天然繊維に対して含浸されるのが好ましい。天然繊維に対して付与されるバインダー量が0.1重量%未満の場合は、天然繊維同士の接着性が低下し、天然繊維による成形体を製造しにくくなるおそれがある。また、後述する工程により得られる加熱処理後（炭化処理後）の成形体（すなわち、導電性調整材）の嵩密度が低下するおそれがある。逆に、5重量%を超える場合は、加熱処理後（炭化処理後）の成形体、すなわち導電性調整材と高分子材料との混合時に、導電性調整材が崩れにくくなり、結果的に導電性調整材が高分子材料中に繊維状態で均一に分散しにくくなるおそれがある。なお、天然繊維に対して付与される上述のバインダー溶液量のより好ましい範囲は0.5~3重量%である。

【0019】次に、上述のようにしてバインダーが含浸された天然繊維の多数本からなる群、すなわち繊維群を圧縮成形する。圧縮成形により達成する形状は特に限定されるものではないが、通常は板状、棒状およびペレット状などである。このような成形体の嵩密度は、通常、少なくとも0.1g/ccに設定するのが好ましく、少

なくとも 0.4 g/cc に設定するのがより好ましい。
 【0020】圧縮成形時の設定圧力は、通常、 $10 \sim 1,000 \text{ kg/cm}^2$ に設定するのが好ましく、 $50 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ に設定するのがより好ましい。また、この圧縮成形工程は、繊維群の成形性を高めるために、繊維群を加温しながら実施することができる。その場合の設定温度は、通常、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ に設定するのが好ましく、 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ に設定するのがより好ましい。

【0021】次に、得られた成形体を加熱して炭化する。ここでは、通常、成形体を窒素等の不活性ガス雰囲気中において加熱処理し、成形体を炭化させる。なお、加熱処理工程に先立って、成形体は、予め高分子材料に対してフィードし易い形状（例えばペレット状）に適宜切断等されていてもよい。この加熱工程では、成形体を構成する天然繊維およびバインダーが炭化され、成形体は、炭化された天然繊維が炭化されたバインダーによって緩やかに相互に結合した導電性調整材になる。

【0022】上述のような成形体の加熱処理時に設定すべき加熱温度は、成形体、すなわち天然繊維およびバインダーの両方が炭化し得る温度範囲であり、通常、 $600 \sim 2,800^\circ\text{C}$ の範囲である。この場合の昇温速度は、一般に、成形体の熱重量分析結果における重量変化の大きい温度領域を比較的低速に設定し、重量変化の小さい温度領域を比較的高速に設定するのが好ましい。

【0023】加熱処理後に得られる導電性調整材は、成形体の加熱処理時の最高温度の高低によって繊維群電気抵抗値が変化し得る。すなわち、成形体を低温で加熱処理して得られた導電性調整材は繊維群電気抵抗値が大きく、成形体を高温で加熱処理して得られた導電性調整材は繊維群電気抵抗値が小さくなる。このため、成形体の加熱処理時の温度設定を適宜調整することにより、導電性調整材による高分子材料に対する導電性の付与効果を調整することができる。例えば、加熱処理時の温度が高温に設定された場合は導電性調整材の繊維群電気抵抗値が小さくなるため、その導電性調整材は、高分子材料に対する添加量を変化させると、当該高分子材料の導電性を変化させ易くなる。逆に、加熱処理時の温度が低温に設定された場合は導電性調整材の繊維群電気抵抗値が大きくなるため、その導電性調整材は、高分子材料に対する添加量に比例して、高分子材料の導電性を緩やかに変化させることができる。

【0024】なお、本発明でいう上述の繊維群電気抵抗値とは、炭化された天然繊維の個々の電気抵抗値ではなく、炭化された多数の天然繊維を含む導電性調整材全体としての電気抵抗値であり、次のようにして求められるものをいう。まず、中心部に直径 0.8 cm の貫通孔を有する電気絶縁体を用意し、その貫通孔の一端を銅製の電極で封止する。そして、貫通孔内に 0.5 g の導電性調整材を充填し、貫通孔の他端から銅製の押し棒を挿入

して 20 kgf/cm^2 の圧力を加えて導電性調整材を高さ $x \text{ cm}$ の円柱状に成形する。この状態で電極と押し棒との間に測定器を接続し、貫通孔内で圧縮された導電性調整材の電気抵抗値を測定する。繊維群電気抵抗値は、測定された電気抵抗値に導電性調整材の成形体の端面の面積（すなわち、 $0.4^2 \pi \text{ cm}^2$ ）を掛け、その値を高さ $x \text{ cm}$ で割ると体積抵抗値（ $\Omega \text{ cm}$ ）として求めることができる。導電性調整材の電気抵抗値を測定する際に用いられる測定器は、ブランク時の電気抵抗値、すなわち、電極と押し棒とを直接に接触させた場合の電気抵抗値をキャンセルできるものが好ましく、例えば、アドバンテスト株式会社のデジタルマルチメーター“R6552”を挙げることができる。以下、繊維群電気抵抗値と言う場合は、このようにして求めた導電性調整材の体積抵抗値を言うものとする。

【0025】因みに、本発明で用いられる導電性調整材の繊維群電気抵抗値として好ましい範囲は、通常、 $0.001 \sim 1,000 \Omega \text{ cm}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1 \Omega \text{ cm}$ である。

【0026】加熱処理前の成形体が高分子材料に対してフィードし易い形状に予め切断等されていない場合、得られた導電性調整材は、高分子材料に対してフィードし易い形状に適宜切断等されてもよい。

【0027】本発明の導電性高分子材料組成物は、所望により、炭素繊維をさらに含んでもよい。ここで用いられる炭素繊維は、特に限定されるものではなく、高分子材料に対して導電性を付与するために通常用いられる公知の各種のものである。具体的には、例えば、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維、異方性ピッチ系炭素繊維、カイノール樹脂系炭素繊維および黒鉛繊維を挙げることができる。また、炭素繊維は、2種以上のものが併用されてもよい。

【0028】因みに、本発明で用いられる炭素繊維は、繊維群電気抵抗値（既述の方法により測定される電気抵抗値：但し、「導電性調整材」を「炭素繊維群」と読み替えるものとする）が $0.001 \sim 1,000 \Omega \text{ cm}$ のものが好ましく、 $0.01 \sim 0.5 \Omega \text{ cm}$ のものがより好ましい。

【0029】本発明の導電性高分子材料組成物を製造する場合は、通常、高分子材料に対し、公知の各種のフィード等を用いて上述の導電性調整材および必要に応じて炭素繊維を供給して混合する。この際、導電性調整材と炭素繊維とは、高分子材料に対して別個に供給されてもよいし、予め混合された後に高分子材料に対して供給されてもよい。

【0030】高分子材料に対する導電性調整材の添加量は、目標とする高分子材料の導電性（電気抵抗値）に応じて適宜設定することができる。この際、導電性調整材は、天然繊維を用いて上述のような工程を経て製造されたものであるため、炭素繊維の場合と異なり、添加量を

徐々に増加させるに従って高分子材料の導電性を段階的に徐々に高めて行くことができる。換言すると、本発明で用いられる導電性調整材は、高分子材料に対する添加量を僅かに変化した程度では、高分子材料の導電性を大幅に変化させ難い。また、本発明で用いられる導電性調整材は、天然繊維を用いて製造されているため、炭素繊維に比べて格段に安価である。このため、本発明の導電性高分子材料組成物は、カーボンブラックや炭素繊維等を用いて導電性が付与された従来の高分子材料組成物では達成するのが困難であった、 $10^5 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ 程度の微弱な導電性を、導電性調整材の添加量を加減することにより、容易にしかも安価に達成することができる。

【0031】また、本発明の導電性高分子材料組成物が炭素繊維を含む場合、本発明で用いられる導電性調整材は、炭素繊維だけでは達成し難い電気抵抗値を高分子材料に対して付与するための補助的な導電性調整材として機能し得る。例えば、既述のように、炭素繊維は、導電性が高いために高分子材料に対する添加量を僅かに変化させるだけで高分子材料の導電性を急激に変化させてしまい、高分子材料の導電性を半導体関連部品分野で要求されることが多い $10^5 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ 程度の微弱な範囲に設定するのが困難であるが、本発明の導電性高分子材料組成物は、添加量に変化しても高分子材料の導電性を急激には変化させ難い上述の導電性調整材を含んでいるため、炭素繊維の添加量を必要最低限に設定しながらその導電性を例えば $10^5 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ の範囲内の目的の電気抵抗値の近傍に設定できるようにし、同時に上述の導電性調整材の添加量を調整することにより、高分子材料の電気抵抗値を $10^5 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ の範囲内の目的の電気抵抗値に容易に設定することができる。因みに、この場合は、炭素繊維の添加量を極力抑制しつつ、上述の安価な導電性調整材により目的の電気抵抗値を高分子材料に対して付与することができるので、本発明の導電性高分子材料組成物は、炭素繊維のみを用いた従来のものに比べて安価に設定し得る。また、この場合は、高分子材料に対する炭素繊維および導電性調整材の両方の添加量を極力抑制することができるので、本発明の導電性高分子材料組成物は、単に安価に構成できるだけでなく、高分子材料により本質的に得られる各種の特性、例えば、摺動性や機械的強度等が損なわれにくい成形体を実現することができる。

【0032】さらに、本発明の導電性高分子材料組成物に含まれる上述の導電性調整材は、高分子材料に対して供給された後の繊維長（残存繊維長）が比較的長く（すなわち、高分子材料に対する供給時において碎けて短くなりなく）、本発明の導電性高分子材料組成物からなる成形体の内部に安定に保持され易い。したがって、この導電性調整材は、導電性高分子材料組成物の成形体から脱落しにくく、後述する半導体製造用治具等として用

いられた場合であってもコンタミネーションを引き起こし難い。

【0033】本発明の導電性高分子材料組成物は、上述のような導電性調整材を含み、導電性が付与されているため、帯電防止や埃の付着防止が求められる分野、例えば半導体製造用治具、ICトレイ、キャリアーの成形用材料等の各種の用途に利用することができる。

【0034】

【実施例】製造例（導電性調整材の製造）

フェノール樹脂（固形分が58重量%のレゾール樹脂：住友ベークライト株式会社の商品名“スミライトレジン PR53717”）にアセトンとメタノールとを2：1の割合で混合した混合溶媒を添加し、フェノール樹脂の濃度が5重量%の樹脂溶液を得た。

【0035】得られた樹脂溶液中に平均アスペクト比が600のストランド状の綿を浸漬した後に取り出し、乾燥後のフェノール樹脂含浸量が固形分換算で2重量%になるよう絞り機にかけて樹脂溶液量を調整した。

【0036】次に、樹脂溶液が含浸された綿を、 190°C に設定されたプレス機を用いて 100 kg/cm^2 の圧力で5分間加圧成形し、綿の嵩密度が 0.4 g/cc でありかつ大きさが $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ の板状の成形体を得た。続けて、この成形体を炭化炉に入れ、窒素雰囲気下において、室温 $\sim 230^\circ\text{C}$ の間を 6.6°C/分 、 $230 \sim 350^\circ\text{C}$ の間を 1°C/分 、 $350 \sim 470^\circ\text{C}$ の間を 2°C/分 、 $470 \sim 1,000^\circ\text{C}$ の間を 5°C/分 の割合で昇温させながら徐々に加熱し、最終温度である $1,000^\circ\text{C}$ で2時間さらに加熱処理して炭化させた。この際の炭化収率は22.5重量%であった。炭化後の成形体を3mm角に切断し、導電性調整材を得た。この導電性調整材の繊維群電気抵抗値は、 $0.8 \Omega \text{cm}$ であった。

【0037】この導電性調整材について、高分子材料であるポリプロピレン樹脂（日本ポリケム株式会社の商品名“ノバテックBC3B”）に対して供給した後の残存繊維長を調べた。ここでは、2軸押出機（プラスチック工学研究所の商品名“BT40”）を用いてポリプロピレン樹脂に対して導電性調整材を10重量%の割合で供給し、その後の導電性調整材の残存繊維長とその重量分布との関係を光学顕微鏡画像解析装置（オリンパス株式会社の商品名“XL500”）を用いて測定した。結果を図1に示す。なお、この測定結果から求められた導電性調整材の残存繊維長の重量平均値は、約 $108 \mu\text{m}$ であった。これより、この導電性調整材は、高分子材料に対して供給された場合に崩れにくく、短くなり難いことがわかり、その結果、カーボンブラックなどの導電性付与材を用いた場合に生じ易い粉落ちによるコンタミネーションを引き起こし難いことがわかる。

【0038】実施例1～4

高分子材料であるポリフェニレンオキサイド樹脂（日本

ゼネラルエレクトリック株式会社の商品名“ノリル0534”)に対して上述の製造例で得られた導電性調整材と、平均繊維径が $12\mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が250の等方性ピッチ系炭素短繊維(大阪ガスケミカル株式会社の商品名“Xylus GC03J401”)からなる、繊維群電気抵抗値が $0.14\Omega\text{cm}$ の炭素繊維群とを混合し、導電性高分子材料組成物を得た。ここでは、ポリフェニレンオキサイド樹脂中における導電性調整材と炭素繊維群との合計量が12重量%になるよう設定し、その合計量の中で導電性調整材と炭素繊維群との割合を表1に示す通りになるよう設定した。なお、ポリフェニレンオキサイド樹脂に対する導電性調整材および炭素繊維群の供給は、2台の定量フィーダーを用い、各定量フィーダーから導電性調整材と炭素繊維群とを別個にポリフェニレンオキサイド樹脂に対して供給した。

【0039】得られた導電性高分子材料組成物をペレット状に成形し、このペレットを、樹脂温度 300°C 、射出圧力 $1,500\text{kg}/\text{cm}^2$ および金型温度 160°C の条件で住友重機械工業株式会社製のPROMAT射出成形機を用いて成形し、直径 50mm 、厚さ 3mm の円板、すなわち高分子材料成形体を得た。得られた円板の表面に銀ペーストを用いて一対の電極を形成し、当該電極間の電気抵抗を測定して円板の表面抵抗(Ω/\square)を*

* 表1

		導電性調整材 (重量%)	炭素繊維群 (重量%)	合 計 (重量%)	表面抵抗 (Ω/\square)
実 施 例	1	3	9	12	2.13×10^8
	2	4	8	12	8.01×10^{10}
	3	5	7	12	5.28×10^{13}
	4	6	6	12	1.77×10^{15}
比 較 例	1	0	12	12	1.05×10^8
	2	0	9	9	1.01×10^{15}

【0043】実施例5～7

高分子材料であるポリプロピレン樹脂(日本ポリケム株式会社の商品名“ノバテックBC3B”)に対して上述の製造例で得られた導電性調整材と、平均繊維径が $7\mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が857のポリアクリロニトリル系炭素短繊維(三菱レーヨン株式会社の商品名“パイロフィル”)からなる、繊維群電気抵抗値が $0.06\Omega\text{cm}$ の炭素繊維群とを実施例1～4の場合と同様に2台の定量フィーダーを用いて混合し、導電性高分子材料組成物を得た。ここでは、ポリプロピレン樹脂中における炭素繊維群の含有量を7重量%に設定し、導

* 求めた。結果を表1および図2に示す。なお、以下、「表面抵抗」と言う場合は、このようにして測定した電気抵抗値を言うものとする。

【0040】表1および図2より、本実施例の導電性高分子材料組成物は、導電性調整材と炭素繊維群との合計量を一定にし、その合計量の範囲の中で両者の割合を変更することにより、円板の表面抵抗を概ね $10^5 \sim 10^{15}\Omega/\square$ の範囲で段階的に緩やかに設定できることがわかる。

10 【0041】比較例1、2

実施例1～4において、導電性調整材を用いずに炭素繊維群のみを用いて導電性高分子材料組成物を調製し、この導電性高分子材料組成物(炭素繊維群含有量=12重量%(比較例1)および9重量%(比較例2))を用いて実施例1～4の場合と同様にして高分子材料成形体(円板)を得た。得られた円板について、実施例1～4の場合と同様にして表面抵抗を調べた結果を表1に示す。この結果より、導電性高分子材料組成物が炭素繊維群のみを含む場合、炭素繊維群の添加量が少量変化するだけで円板の表面抵抗が概ね $10^{10}\Omega/\square$ 変化し、円板の表面抵抗を $10^5 \sim 10^{15}\Omega/\square$ の範囲で段階的に設定するのは困難であることがわかる。

【0042】

【表1】

40 電性調整材の含有量を3重量%、4重量%および5重量%の3種類に設定した。

【0044】得られた導電性高分子材料組成物をペレット状に成形し、このペレットを、樹脂温度 230°C 、射出圧力 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ および金型温度 60°C の条件で住友重機械工業株式会社製のPROMAT射出成形機を用いて成形し、直径 50mm 、厚さ 3mm の円板、すなわち高分子材料成形体を得た。得られた円板について実施例1～4の場合と同様にして表面抵抗を調べた結果を表2および図3に示す。

50 【0045】比較例3

実施例 5～7において、導電性調整材を用いずに炭素繊維群のみを用いて導電性高分子材料組成物を調製し、この導電性高分子材料組成物（炭素繊維群含有量＝7重量%）を用いて実施例 5～7の場合と同様にして高分子材料成形体（円板）を得た。得られた円板について、実施

* 例 1～4の場合と同様にして表面抵抗を調べた結果を表 2 および図 3 に示す。

【0046】

【表 2】

表 2

		導電性調整材 (重量%)	炭素繊維群 (重量%)	合 計 (重量%)	表面抵抗 (Ω/\square)
実 施 例	5	3	7	10	1.20×10^5
	6	4	7	11	1.23×10^4
	7	5	7	12	3.50×10^4
比較例 3		0	7	7	4.68×10^{15}

【0047】実施例 8～10

ポリプロピレン樹脂中における炭素繊維群の含有量を 6 重量%に設定し、導電性調整材の含有量を 4 重量%、5 重量%および 6 重量%の 3 種類に設定した点を除いて実施例 5～7の場合と同様に操作し、円板、すなわち高分子材料成形体を得た。得られた円板について、実施例 1～4の場合と同様にして表面抵抗を調べた結果を表 3 および図 4 に示す。

【0048】比較例 4

* 実施例 8～10において、導電性調整材を用いずに炭素繊維群のみを用いて導電性高分子材料組成物を調製し、この導電性高分子材料組成物（炭素繊維群含有量＝6重量%）を用いて実施例 5～7の場合と同様にして高分子材料成形体（円板）を得た。得られた円板について、実施例 1～4の場合と同様にして表面抵抗を調べた結果を表 3 および図 4 に示す。

【0049】

【表 3】

※
表 3

		導電性調整材 (重量%)	炭素繊維群 (重量%)	合 計 (重量%)	表面抵抗 (Ω/\square)
実 施 例	8	4	6	10	2.45×10^5
	9	5	6	11	1.19×10^5
	10	6	6	12	1.15×10^5
比較例 4		0	6	6	6.57×10^{15}

【0050】実施例 11

ポリプロピレン樹脂中における炭素繊維群の含有量を 5 重量%に設定し、導電性調整材の含有量を 6 重量%に設定した点を除いて実施例 5～7の場合と同様に操作し、円板、すなわち高分子材料成形体を得た。得られた円板について、実施例 1～4の場合と同様にして表面抵抗を調べたところ、 $1.32 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0051】比較例 5

実施例 11において、導電性調整材を用いずに炭素繊維群のみを用いて導電性高分子材料組成物を調製し、この導電性高分子材料組成物（炭素繊維群含有量＝5重量%）を用いて実施例 5～7の場合と同様にして高分子材料成形体（円板）を得た。得られた円板について、実施例 1～4の場合と同様にして表面抵抗を調べたところ、

$9.87 \times 10^{15} \Omega/\square$ であった。

【0052】

【発明の効果】本発明の導電性高分子材料組成物は、上述のような特定の導電性調整材を含んでいるため、高分子材料の導電性を所望の状態に安価に調整することができる。特に、この導電性高分子材料組成物は、炭素繊維と上述の導電性調整材とを同時に含んでいる場合、炭素繊維のみでは達成するのが困難であった電気抵抗値を達成しやすくなる。

【0053】また、本発明の導電性調整材は、上述のような工程を経て製造されたものであるため、安価に提供でき、それ単独で、または炭素繊維と併用して、高分子材料の導電性を所望の状態に安価にかつ容易に調整することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】製造例で得られた導電性調整材を高分子材料に混合した場合の残存繊維長とその重量分布との関係を示すグラフ。

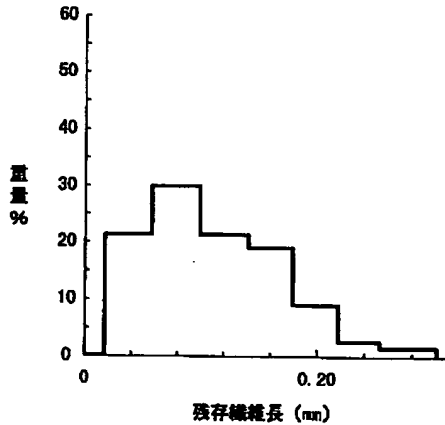
【図 2】実施例 1～4 で得られた高分子材料成形体の表*

* 面抵抗をプロットしたグラフ。

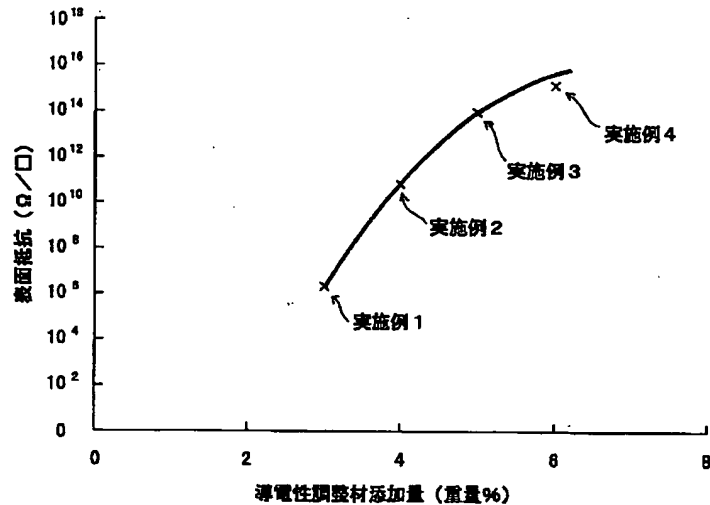
【図 3】実施例 5～7 および比較例 3 で得られた高分子材料成形体の表面抵抗をプロットしたグラフ。

【図 4】実施例 8～10 および比較例 4 で得られた高分子材料成形体の表面抵抗をプロットしたグラフ。

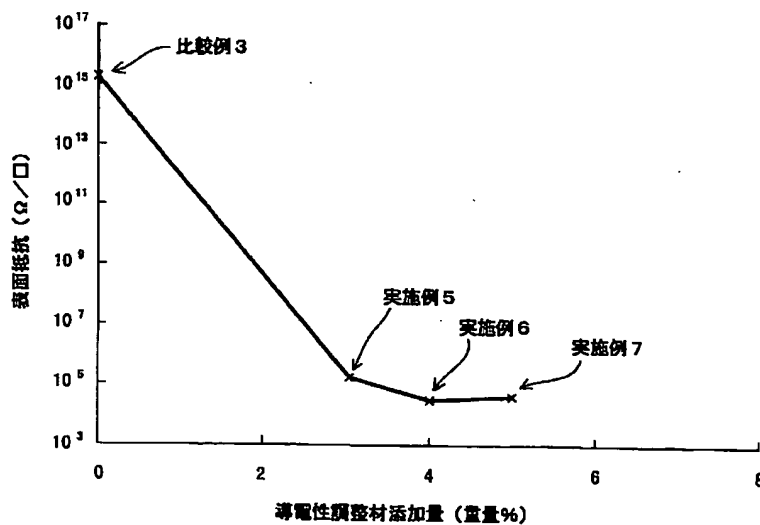
【図 1】



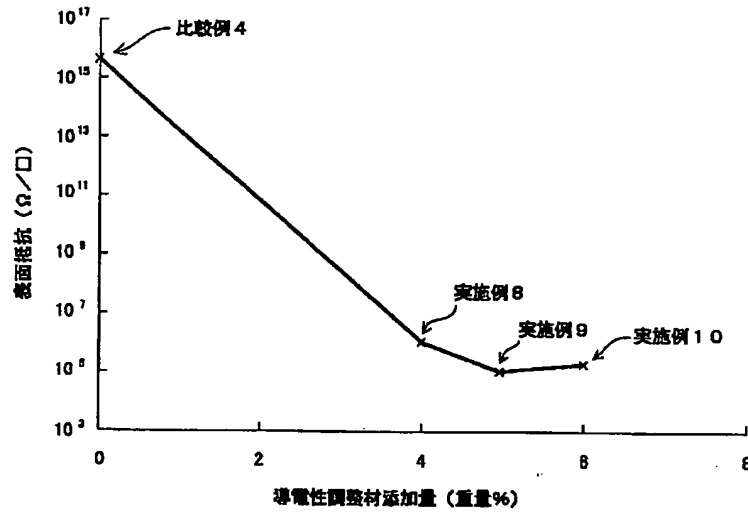
【図 2】



【図 3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071
 AC081 AC091 BB031 BB121
 BB151 BC031 BD141 BD151
 BG041 BN151 CB001 CC031
 CD001 CF061 CF071 CF211
 CG001 CH041 CH071 CH091
 CK021 CL001 CL011 CL031
 CM041 CN011 CN021 CN031
 CP031 DA016 FA046 FB016
 FD116 GG01 GQ00
 5G301 DA18 DA20 DA42 DD08 DE03